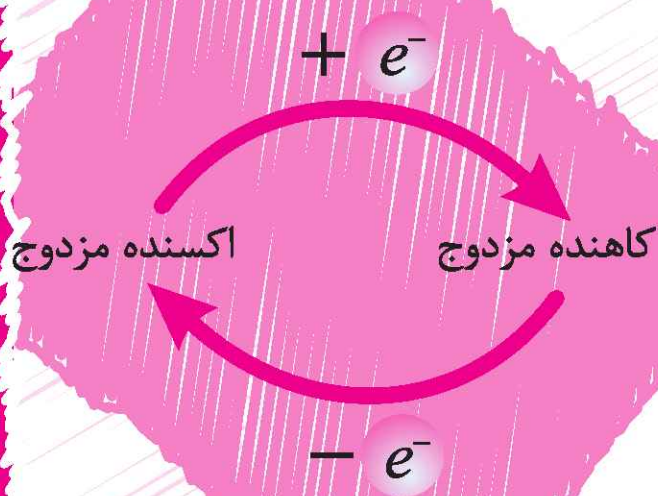
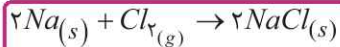


فصل

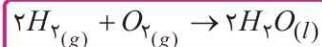
مقدمه‌ای بر واکنش‌های ردوکس



در بسیاری از فرایندهای شیمیایی ما با انتقال الکترون سر و کار داریم. از طرف دیگر تولید و استفاده از جریان‌های الکتریکی و انرژی الکتریکی بخشی از زندگی روزمره ما است. بنابراین بررسی علمی فرایندهای شیمیایی که همراه با تبادل الکترون هستند و مطالعه ارتباط آن‌ها با بحث‌های مربوط به الکتریسیته در فیزیک امری ضروری است. الکتروشیمی بخشی از شیمی است که به چنین مواردی می‌پردازد و در ادامه با بحث‌های مربوطه بیشتر آشنا می‌شویم. واکنش‌های اکسایش-کاهش (*Oxidation-Reduction*) یا ردوکس (*Redox*) واکنش‌هایی هستند که همراه با انتقال جزئی یا کامل الکترون (ها) بین مواد و تغییرات اعداد اکسایش اتم‌ها هستند. به عنوان مثال برای انتقال الکترون به طور تقریباً کامل می‌توان واکنش فلز سدیم و گاز کلر را در نظر گرفت که منجر به تولید نمک سدیم کلرید (نمک طعام) می‌شود:



در این واکنش هر اتم سدیم یک الکترون از دست می‌دهد و به کاتیون سدیم (Na^+) تبدیل می‌شود، در حالی که هر اتم کلر یک الکترون می‌گیرد و به آنیون کلرید (Cl^-) تبدیل می‌شود. در اثر این فرایند عدد اکسایش سدیم‌ها از صفر به مثبت یک افزایش می‌یابد، در حالی که عدد اکسایش کلرها از صفر به منفی یک کاهش می‌یابد. به عنوان مثال برای انتقال الکترون به طور جزئی می‌توان واکنش گازهای هیدروژن و اکسیژن با هم را در نظر گرفت که منجر به تولید آب می‌شود:



قبل از واکنش، در مولکول‌های هیدروژن و اکسیژن با توجه به یکسان بودن اتم‌های تشکیل دهنده پیوند روی اتم‌ها بار نداریم، در حالی که بعد از واکنش و تشکیل مولکول‌های آب، در هر مولکول آب، به علت جذب بیش‌تر الکترون‌های پیوندی توسط اتم اکسیژن الکترونگاتیوتر، اتم اکسیژن بار جزئی منفی و اتم‌های هیدروژن بار جزئی مثبت به خود می‌گیرند. در اثر این فرایند، عدد اکسایش اتم‌های هیدروژن از صفر به مثبت یک افزایش می‌یابد، در حالی که عدد اکسایش اتم‌های اکسیژن از صفر به منفی دو کاهش می‌یابد.

همان‌طور که مثال‌های قبلی نیز نشان می‌دهند، در واکنش‌های اکسایش-کاهش برخی از اتم‌ها یا مواد به صورت جزئی یا کامل الکترون می‌دهند و اعداد اکسایش آن‌ها افزایش می‌یابد یا مثبت‌تر می‌شود، در حالی که برخی از اتم‌ها یا مواد به صورت جزئی یا کامل الکترون می‌گیرند و اعداد اکسایش آن‌ها کاهش می‌یابد یا منفی‌تر می‌شود. در این راستا، به ماده‌ای که الکترون می‌گیرد و عدد اکسایش آن منفی‌تر می‌شود، اکسند یا اکسیدکننده و به ماده‌ای

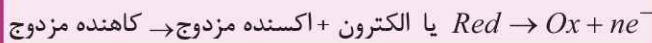
که الکترون می‌دهد و عدد اکسایش آن مثبت‌تر می‌شود، کاهنده یا احیاء کننده می‌گوییم. به عنوان مثال در واکنش هیدروژن و اکسیژن با هم، هیدروژن کاهنده و اکسیژن اکسنده است. علاوه بر این، عمل اکسایش یافتن یا اکسید شدن به معنای از دست دادن الکترون و مثبت‌تر شدن عدد اکسایش در نظر گرفته می‌شود، در حالی که عمل کاهش یافتن یا احیا شدن به معنای گرفتن الکترون و منفی‌تر شدن عدد اکسایش است. در یک واکنش اکسایش-کاهش، اکسنده، کاهنده را اکسید می‌کند و خود توسط کاهنده احیا می‌شود و از طرف دیگر کاهنده، اکسنده را احیا می‌کند و خود توسط اکسنده اکسید می‌شود. به عبارتی برای اکسنده و کاهنده در واکنش‌های اکسایش-کاهش می‌توان هم نقش فاعلی و هم نقش مفعولی در نظر گرفت. برای اکسنده نقش فاعلی اکسید کردن و نقش مفعولی احیا شدن است، در حالی که برای کاهنده نقش فاعلی احیا کردن و نقش مفعولی اکسید شدن است. به عنوان مثال در واکنش هیدروژن و اکسیژن باهم، هیدروژن، اکسیژن را می‌کاهد و خود اکسید می‌شود و از طرف دیگر اکسیژن، هیدروژن را اکسید می‌کند و خود احیا می‌شود.

اکسنده و کاهنده‌ی مزدوج یا یک زوج اکسید-احیاء اکسنده و کاهنده‌ای هستند که با گرفتن و دادن الکترون به هم تبدیل می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان Zn و Zn^{2+} را در نظر گرفت که Zn^{2+} با گرفتن دو الکترون به Zn و بالعکس Zn با از دست دادن همان دو الکترون به Zn^{2+} تبدیل می‌شود و Zn^{2+} اکسنده‌ی مزدوج Zn و Zn کاهنده‌ی مزدوج Zn^{2+} محسوب می‌شود. اکسنده و کاهنده‌ی مزدوج را می‌توان شبیه اسید و باز مزدوج در نظر گرفت، با این تفاوت که اسید و باز مزدوج با دادن و گرفتن پروتون (یون H^+) به هم تبدیل می‌شوند، در حالی که اکسنده و کاهنده‌ی مزدوج با گرفتن و دادن الکترون به هم تبدیل می‌شوند و از طرفی اسید و باز مزدوج حتماً با دادن و گرفتن فقط یک H^+ به هم تبدیل می‌شوند، در حالی که تعداد الکترون‌های داده شده یا گرفته شده موقع تبدیل کاهنده‌ی مزدوج به اکسنده‌ی مزدوج یا بالعکس ممکن است بیش از یک باشد. علاوه بر این‌ها، موقع تبدیل اکسنده و کاهنده‌ی مزدوج به هم ممکن است گونه‌های دیگری نیز به جز خود آن‌ها و الکترون‌ها حضور داشته باشند. به عنوان مثال می‌توان زوج اکسید-احیاء $Zn(OH)_2$ و Zn را در نظر گرفت که $Zn(OH)_2$ اکسنده‌ی مزدوج Zn است و با گرفتن $2e^-$ کاهنده‌ی مزدوج یعنی Zn و علاوه بر آن دو تا OH^- را نیز تولید می‌کند.

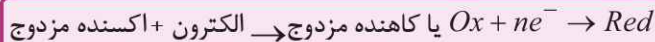
برای سادگی عامل اکسنده (*Oxidizing agent* یا *Oxidant* یا *Oxidizer* یا *Oxidiser*) معمولاً با *Ox* و عامل کاهنده (*Reducing agent* یا *Reductant* یا *Reducer*) معمولاً با *Red* نمایش داده می‌شود. براین اساس یک زوج اکسید-احیا به طور کلی به صورت *Ox / Red* نمایش داده می‌شود که *Ox* بیانگر اکسنده‌ی مزدوج و *Red* بیانگر کاهنده‌ی مزدوج است. به عنوان مثال، زوج اکسید-احیاء Zn و Zn^{2+} می‌تواند به صورت Zn^{2+} / Zn نمایش داده شود. در صورتی که برای تبدیل اکسنده و کاهنده مزدوج به هم، به جز خود آن‌ها و الکترون‌ها، گونه‌های دیگری

هم حضور داشته باشند، بهتر است در نمایش زوج اکسید-احیای مربوطه به صورت Ox/Red ، گونه‌های دیگر حاضر هم در نظر گرفته شوند، البته برای سادگی ممکن است از نوشتن آن‌ها خودداری شود. به عنوان مثال، برای زوج اکسید-احیای Zn و $Zn(OH)_2$ که در واکنش تبدیل آن‌ها به هم OH^- هم حضور دارد، نمایش زوج می‌تواند به صورت $Zn(OH)_2 / Zn$ یا $Zn(OH)_2 / Zn, OH^-$ باشد. تبدیل اکسنده و کاهنده‌ی مزدوج به هم با گرفتن و دادن الکترون در نیم‌واکنش‌های کاهش یا اکسایش مربوطه نمایش داده می‌شود. در نیم‌واکنش اکسایش، کاهنده‌ی مزدوج الکترون از دست می‌دهد و اکسنده‌ی مزدوج را تولید می‌کند، در حالی که در نیم‌واکنش کاهش اکسنده مزدوج الکترون می‌گیرد و کاهنده‌ی مزدوج را تولید می‌کند. به عبارتی داریم:

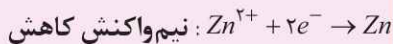
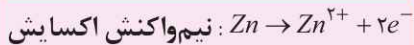
در نیم‌واکنش اکسایش:



در نیم‌واکنش کاهش:



دقت داشته باشید که در نیم‌واکنش‌های یاد شده، n بیانگر تعداد الکترون (e^-)‌های مبادله شده است و همچنین برای یک زوج اکسید-احیای مشخص، نیم‌واکنش‌های کاهش و اکسایش عکس (قرینه) یکدیگرند. به عنوان مثال برای زوج اکسید-احیای Zn^{2+} / Zn داریم:



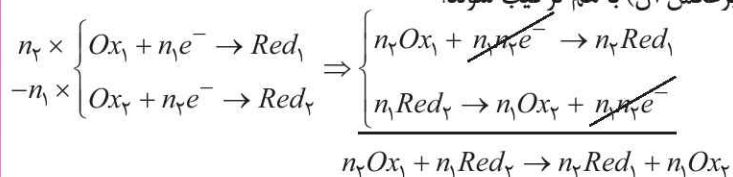
در نیم‌واکنش‌ها ما با الکترون‌های آزاد سر و کار داریم، در حالی که در عمل در اغلب اوقات الکترون‌های آزاد نمی‌توانند در سیستم وجود داشته باشند و تنها شاهد انتقال الکترون‌ها از برخی اتم‌ها یا مواد به برخی دیگر هستیم. به عبارت دیگر در اغلب موارد ما با دو نیم‌واکنش اکسایش و کاهش به صورت هم‌زمان سر و کار داریم، به طوری که الکترون‌های تولید شده در یک نیم‌واکنش (نیم‌واکنش اکسایش) در نیم‌واکنش دیگر (نیم‌واکنش کاهش) به طور کامل مصرف می‌شوند و بنابراین دیگر الکترون‌ها به صورت آزاد ظاهر نمی‌شوند. پس معمولاً بایستی دو نیم‌واکنش، یکی اکسایش مربوط به یک زوج و دیگری کاهش مربوط به یک زوج دیگر، با هم به گونه‌ای ترکیب شوند که الکترون‌های تولید شده در یکی با الکترون‌های مصرف شده در دیگری به طور کامل همدیگر را حذف کنند و در ترکیب حاصل الکترون‌های آزاد وجود نداشته باشند. در این صورت ترکیب حاصل یک واکنش اکسایش-کاهش خواهد بود که در آن شاهد انتقال الکترون‌ها بدون حضور الکترون‌های آزاد خواهیم بود. به عبارتی هر واکنش

اکسایش-کاهش از جمع دو نیم‌واکنش، یکی اکسایش و دیگری کاهش، به صورتی که الکترون‌های آزاد آن‌ها با هم حذف شوند، به دست می‌آید. بدین منظور تعداد الکترون‌های آزاد در دو نیم‌واکنش ترکیب شونده با هم بایستی برابر باشد. از این رو، قبل از جمع دو نیم‌واکنش، هر نیم‌واکنش در ضریب مناسبی ضرب می‌شود تا تعداد الکترون‌های آزاد در دو نیم‌واکنش با هم برابر شود. در این راستا، معمولاً کوچک‌ترین مضرب مشترک تعداد الکترون‌های مبادله شده در دو نیم‌واکنش قبل از ضرب و ترکیب در نظر گرفته می‌شود و هر نیم‌واکنش در عددی ضرب می‌شود که تعداد الکترون‌های آن را به آن کوچک‌ترین مضرب مشترک برساند.

این مطالب را در حالت کلی می‌توان بدین صورت نشان داد که بایستی دو زوج اکسید-احیای (Ox_1 / Red_1) و (Ox_2 / Red_2) با نیم‌واکنش‌های مربوطه به شکل زیر در نظر گرفته شوند:

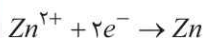
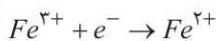


سپس نیم‌واکنش‌ها به شکل زیر (یا برعکس آن) با هم ترکیب شوند:

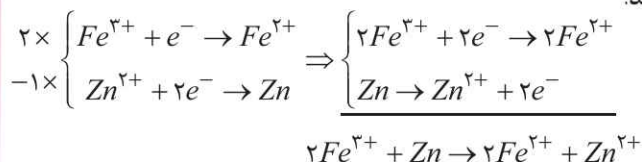


می‌توان دید که نمای کلی یک واکنش اکسایش-کاهش به صورت زیر است:

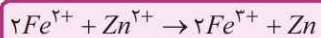
اکسنده‌ی مزدوج زوج دیگر + کاهنده‌ی مزدوج آن زوج → کاهنده‌ی مزدوج زوج دیگر + اکسنده‌ی مزدوج زوج
به عبارتی در یک واکنش اکسایش-کاهش، اکسنده‌ی یک زوج از کاهنده‌ی زوج دیگر الکترون می‌گیرد و کاهنده‌ی مزدوج خود و اکسنده‌ی مزدوج زوج دیگر را تولید می‌کند. به عنوان مثال می‌توان دو زوج اکسیداحیای Fe^{3+} / Fe^{2+} و Zn^{2+} / Zn را در نظر گرفت که نیم‌واکنش‌های کاهش آن‌ها به صورت زیر هستند:



و به صورت زیر نیز می‌توانند با هم ترکیب شوند:



دقت داشته باشید که در واکنش اکسایش-کاهش حاصله، در جهت رفت Fe^{3+} اکسنده است. ممکن بود نیم‌واکنش‌ها به صورت برعکس آن‌چه ذکر شد، با هم ترکیب شوند که در این صورت واکنش اکسایش-کاهش زیر، بر عکس آن‌چه قبلاً به دست آمد، حاصل می‌شد که در آن در جهت رفت Zn^{2+} اکسنده است:



این‌که کدام یک از این دو واکنش در عمل قابل انجام است یا به طور کلی در مورد جهت پیشرفت خودبه‌خودی واکنش‌های اکسایش-کاهش در ادامه بحث خواهد شد. قبل از آن به موازنه نیم‌واکنش‌ها و واکنش‌های اکسایش-کاهش و هم‌چنین استوکیومتری آن‌ها خواهیم پرداخت.

موازنه نیم‌واکنش‌ها

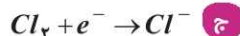
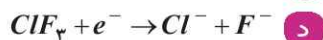
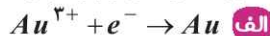
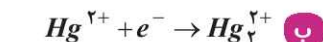
یک نیم‌واکنش زمانی به صورت موازنه شده است که تعداد اتم‌های هر نوع عنصر در دو طرف نیم‌واکنش با هم برابر باشد و هم‌چنین موازنه بار برقرار باشد. منظور از برقرار بودن موازنه بار این است که مجموع بارهای مثبت و منفی در دو طرف نیم‌واکنش با هم برابر باشد و بدین منظور بایستی تعداد الکترون‌های حاضر در نیم‌واکنش دقیقاً برابر تغییرات اعداد اکسایش اتم‌ها باشد.

برای موازنه کردن نیم‌واکنش‌ها در حالت کلی می‌توانیم بدین صورت عمل کنیم که در ابتدا اعداد اکسایش اتم‌های حاضر در نیم‌واکنش را تعیین کنیم و بر اساس آن اتم‌هایی را که دچار تغییر عدد اکسایش شده‌اند، مشخص کنیم. سپس با نسبت دادن ضریب دلخواه مثل ضریب یک در یکی از دو سمت نیم‌واکنش به ماده‌ای که اتم‌های آن دچار تغییر عدد اکسایش شده‌اند، تعداد الکترون‌های نیم‌واکنش را بر اساس تعداد اتم‌ها و تغییرات عدد اکسایش هر اتم به دست آوریم و بعد از آن (یا به موازات آن) با انتخاب ضرایب مناسب تعداد اتم‌های هر نوع عنصر در دو طرف نیم‌واکنش را با هم برابر قرار دهیم. در نهایت در صورتی که نیاز باشد، تمام ضرایب را در کوچک‌ترین عدد طبیعی ممکن ضرب کنیم تا ضرایب از حالت کسری خارج شوند. به مثال بعدی توجه کنید.



مثال

نیم‌واکنش‌های زیر را موازنه کنید.

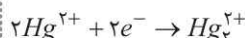


حل مثال

الف در این نیم‌واکنش، عدد اکسایش هر اتم طلا به اندازه‌ی ۳ واحد تغییر می‌کند. در صورتی که به اتم Au^{3+} و Au با هم برابر باشد. پس نیم‌واکنش موازنه شده به صورت زیر خواهد بود:

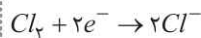
$$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Au}$$

ب در این نیم‌واکنش، عدد اکسایش اتم‌های جیوه از $+II$ در Hg_2^{2+} به $+I$ در Hg_2^{2+} می‌رسد و عدد اکسایش هر اتم جیوه به اندازه‌ی یک واحد تغییر می‌کند. در صورتی که به Hg_2^{2+} (که دچار تغییر عدد اکسایش شده است) ضریب یک بدهیم، برای برابری تعداد الکترون‌ها با تغییرات اعداد اکسایش بایستی به e^{-} ‌ها ضریب یک و برای برابری تعداد اتم‌های جیوه در دو طرف نیم‌واکنش بایستی به Hg_2^{2+} ضریب $\frac{1}{2}$ داده شود. در نهایت باید ضرایب یاد شده در دو ضرب شوند تا ضریب کسری نداشته باشیم. پس نیم‌واکنش موازنه شده به صورت زیر خواهد بود:



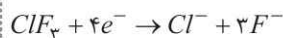
در این جا برای موازنه کردن ممکن بود با نسبت دادن ضریب یک به Hg_2^{2+} (که دچار تغییر عدد اکسایش شده است) شروع کنیم و به همان نتیجه برسیم. خوب است به خاطر بسپاریم که معمولاً نسبت دادن ضریب دلخواه مثل ضریب یک به ماده‌ای که از نظر تعداد و تنوع، اتم‌های بیش‌تری دارد، کار را ساده‌تر می‌کند.

ج در صورتی که به Cl_2 ضریب یک بدهیم، دو اتم کلر خواهیم داشت که اعداد اکسایش آن‌ها از صفر به منفی یک می‌رسد و با توجه به این که ضریب الکترون‌ها بایستی برابر مجموع تغییرات اعداد اکسایش یعنی حاصل ضرب تعداد اتم‌ها و تغییرات عدد اکسایش هر اتم باشد، ضریب الکترون‌ها مساوی دو به دست خواهد آمد. برای موازنه‌ی کلرها در دو سمت نیم‌واکنش نیز باید برای Cl^{-} ضریب دو در نظر گرفته شود. نتیجه به



صورت زیر خواهد بود:

د در این نیم‌واکنش عدد اکسایش اتم‌های کلر از $+III$ به $-I$ می‌رسد و عدد اکسایش اتم‌های فلوئور بدون تغییر است. در صورتی که به ClF_3 ضریب یک بدهیم، بایستی به e^{-} ‌ها ضریب ۴ بدهیم و در نهایت با انتخاب ضرایب مناسب برای Cl^{-} و F^{-} برای موازنه‌ی کلرها و فلوئورها در دو سمت نیم‌واکنش خواهیم داشت:



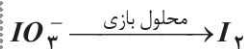
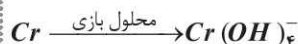
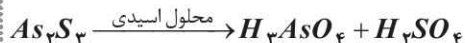
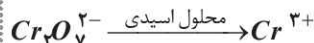
اغلب اوقات واکنش‌های اکسایش-کاهش و نیم‌واکنش‌های مربوطه در محلول‌ها رخ می‌دهند. در این صورت ممکن است حلال یا گونه‌های ناشی از حلال نیز در نیم‌واکنش‌ها و واکنش‌های اکسایش-کاهش شرکت کنند و نیاز باشد که آن‌ها نیز در موازنه عناصر حاضر در حلال در نظر گرفته شوند. به عنوان مثال در محلول‌های آبی، ممکن است حلال یعنی آب و گونه‌های ناشی از حلال یعنی H^+ و OH^- نیز در واکنش‌ها شرکت کنند و نیاز باشد که آن‌ها نیز برای موازنه‌ی هیدروژن و اکسیژن در نظر گرفته شوند. در این صورت در محلول‌های اسیدی از H_2O و H^+ و در محلول‌های بازی از H_2O و OH^- برای موازنه H و O کمک می‌گیریم. برای این کار معمولاً بدین صورت عمل می‌کنیم که بر اساس اصول یاد شده‌ی قبلی، تعداد e^- ها و تعداد اتم‌های عناصر غیر از H و O را موازنه می‌کنیم و در نهایت برای موازنه‌ی H و O از نکات زیر بهره می‌گیریم:

در محلول‌های اسیدی برای موازنه‌ی O ها به سمتی که کمبود O دارد، به ازای هر کمبود یک H_2O و به سمت مخالف $2H^+$ می‌افزاییم. برای موازنه H ها به سمتی که کمبود H دارد، به ازای هر کمبود یک H^+ می‌افزاییم. در محلول‌های بازی برای موازنه O ها به سمتی که کمبود O دارد، به ازای هر کمبود $2OH^-$ و به سمت مخالف یک H_2O می‌افزاییم. برای موازنه‌ی H ها هم به سمتی که کمبود H دارد، به ازای هر کمبود یک H_2O و به سمت مخالف یک OH^- می‌افزاییم.

همان‌طور که دیده می‌شود، به کمک انتخاب یک ترکیب مناسب از حلال و گونه‌ی ناشی از حلال حاضر در محلول کمبودهای موجود برطرف می‌شود و موازنه برقرار می‌شود. به عنوان مثال در محلول بازی که برای جبران کمبود O ، به سمت با کمبود O ، $2OH^-$ و به سمت مخالف یک H_2O اضافه می‌شود، اختلاف $2OH^-$ و یک H_2O که یک O است، کمبود یک اتم اکسیژن را جبران می‌کند. دقت داشته باشید که براساس نکات یاد شده، موازنه برای O ها، موازنه برای H ها را تغییر نمی‌دهد و بالعکس. بایستی توجه داشته باشیم که در این جا ممکن است گونه‌هایی که حلال هم توانایی تولید آن‌ها را دارد، از منابع دیگر تامین شده باشند. به عنوان مثال در محلول‌های اسیدی لزومی ندارد H^+ حتماً از خودیونش حلال ناشی شده باشد و ممکن است از اسیدها نشأت گرفته باشد که اگر بخواهیم دقیق‌تر باشیم، منبع اصلی H^+ در محلول‌های اسیدی، بایستی اسیدهای حاضر در محلول در نظر گرفته شوند.

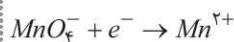
نیم‌واکنش‌های زیر را در محیط‌های یاد شده موازنه کنید.

مثال

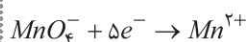


حل مثال

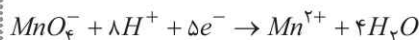
الف در این نیم‌واکنش عدد اکسایش منگنز در MnO_4^- برابر $+VII$ و در Mn^{2+} برابر $+II$ است. پس MnO_4^- اکسندۀ است و الکترون می‌گیرد تا به Mn^{2+} تبدیل شود. بنابراین بایستی الکترون‌ها به سمت مواد اولیه اضافه شوند و در واقع نیم‌واکنش کاهش را داریم:



در صورتی که به MnO_4^- ضریب یک بدهیم، تعداد الکترون‌ها از روی تغییرات اعداد اکسایش برابر ۵ و تعداد Mn^{2+} ‌ها از موازنه اتم‌های منگنز برابر یک به دست خواهد آمد و خواهیم داشت:



که ضرایب یک معمولاً نوشته نمی‌شوند. بعد از یافتن تعداد الکترون‌ها و موازنه‌ی اتم‌های غیر از O و H ، به سراغ موازنه‌ی O و H می‌رویم. در نیم‌واکنش قبلی، سمت محصولات نسبت به سمت مواد اولیه چهار اتم اکسیژن کمبود دارد، از آن جایی که محیط اسیدی است، برای جبران این کمبود $4H_2O$ به سمت محصولات و $8H^+$ به سمت مواد اولیه می‌افزاییم تا موازنه‌ی O ‌ها برقرار شود. موازنه‌ی H ‌ها هم که برقرار است. پس نیم‌واکنش موازنه شده‌ی نهایی به صورت زیر خواهد بود:



ب در صورتی که به $Cr_2O_7^{2-}$ ضریب یک بدهیم، دو اتم کروم خواهیم داشت که عدد اکسایش آن‌ها از $+VI$ به $+III$ می‌رسد و در نتیجه به ازای هر $Cr_2O_7^{2-}$ بایستی ۶ الکترون داشته باشیم. با در نظر گرفتن موازنه‌ی

اتم‌های کروم به نیم‌واکنش زیر می‌رسیم:

سمت محصولات نسبت به سمت مواد اولیه هفت اتم اکسیژن کمتر دارد که برای جبران آن، از آن جایی که محیط اسیدی است، به سمت محصولات $7H_2O$ و به سمت مواد اولیه $14H^+$ می‌افزاییم و به نیم‌واکنش موازنه

شده‌ی زیر می‌رسیم:

ج در این جا هم اتم‌های As و هم اتم‌های S الکترون از دست می‌دهند و عدد اکسایش اتم‌های As از $+III$ در As_2S_3 به $+V$ در H_2AsO_4 و عدد اکسایش اتم‌های S از $-II$ در As_2S_3 به $+VI$ در H_2SO_4 می‌رسد. پس

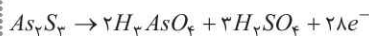
هر اتم As ، دو الکترون و هر اتم S ، هشت الکترون می‌دهد. دقت داشته باشید که گوگرد (S) الکترون‌گاتیوتر از آرسنیک (As) است و در As_2S_3 عدد اکسایش S ، $-II$ و عدد اکسایش As ، $+III$ است. در صورتی که به

As_2S_3 ضریب یک بدهیم (البته می‌توانستیم موازنه را از سمت محصولات با نسبت دادن ضریب دلخواه به

H_2AsO_4 یا H_2SO_4 هم شروع کنیم، به شرط آن که توجه داشته باشیم که نسبت ضریب H_2AsO_4 به ضریب H_2SO_4 باید همان نسبت اتم‌های As به S در As_2S_3 یعنی ۲ به ۳ باشد)، ضریب H_2AsO_4 از موازنه‌ی

اتم‌های آرسنیک برابر دو و ضریب H_2SO_4 از موازنه‌ی اتم‌های گوگرد برابر سه به دست خواهد آمد. تعداد الکترون‌ها نیز بدین صورت می‌تواند به دست آید که به ازای هر As_2S_3 ، دو اتم آرسنیک داریم که هر کدام دو

الکترون و سه اتم گوگرد داریم که هر کدام هشت الکترون از دست می‌دهند، پس به ازای هر As_2S_3 مجموعاً $2 \times 2 + 3 \times 8 = 28e^-$ مبادله می‌شود. پس بدون در نظر گرفتن موازنه‌ی O و H ها داریم:



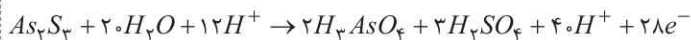
بعد از یافتن تعداد e^- ها و موازنه‌ی اتم‌های غیر O و H ، به سراغ موازنه‌ی O و H ها می‌رویم. سمت محصولات نسبت به سمت مواد اولیه بیست اتم اکسیژن اضافه‌تر دارد، از آن جایی که محیط اسیدی است، برای

جبران کمبود O ها در سمت مواد اولیه، به سمت مواد اولیه $20H_2O$ و به سمت مخالف $40H^+$ اضافه می‌کنیم تا به نیم‌واکنش زیر برسیم که در آن O ها (اما نه هنوز H ها) موازنه شده‌اند:

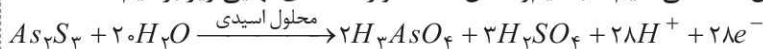


برای موازنه‌ی H ها هم به سمت مواد اولیه که دوازده اتم H کم‌تر دارد، $12H^+$ اضافه کنیم تا به نیم‌واکنش

زیر برسیم:



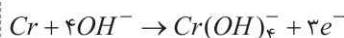
در نهایت $12H^+$ را از طرفین ساده می‌کنیم تا به نیم‌واکنش کاملاً موازنه شده‌ی نهایی زیر برسیم:



د عدد اکسایش اتم‌های کروم در $Cr(OH)_4^-$ و Cr به ترتیب برابر صفر و $+III$ است، پس هر اتم کروم، سه الکترون از دست می‌دهد. بعد از یافتن تعداد الکترون‌ها و موازنه‌ی اتم‌های کروم به نیم‌واکنش زیر می‌رسیم:

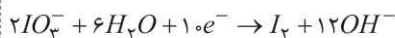


حال باید به سراغ موازنه‌ی O ها و H ها برویم. می‌توانیم از همان نکات گفته شده‌ی قبلی استفاده کنیم، اما در این جا می‌توان به سادگی دید که با اضافه کردن $4OH^-$ به سمت مواد اولیه، موازنه‌ی هم O ها و هم H ها برقرار می‌شود. پس نیم‌واکنش موازنه شده‌ی نهایی به صورت زیر خواهد بود:

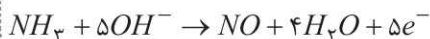


همان‌طور که این مثال نیز نشان می‌دهد، در محیط‌های بازی در صورتی که در یک سمت تعداد O ها و تعداد H ها به یک اندازه از سمت مخالف کم‌تر باشد، می‌توان با اضافه کردن تعداد مناسبی OH^- (برابر همان تعداد کمبود O ها یا H ها) به سمت دارای کمبود، موازنه‌ی O ها و H ها را برقرار کرد.

ه نتیجه‌ی موازنه به صورت زیر خواهد بود و بحث‌های مربوطه به خواننده واگذار می‌شود:

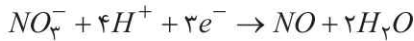


9 جواب به صورت زیر به دست خواهد آمد:

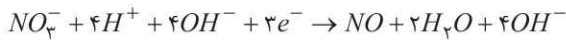


در صورتی که موازنه‌ی یک نیم‌واکنش در محیط اسیدی (یا بازی) معلوم باشد، می‌توان به سادگی موازنه‌ی آن نیم‌واکنش را در محیط بازی (یا اسیدی) به دست آورد، به شرط آن که جنس مواد حاضر در نیم‌واکنش موقع تغییر محیط از اسیدی به بازی یا بالعکس تغییر نکنند. برای این کار به تعداد H^+ (یا OH^-) موجود در نیم‌واکنش، OH^- (یا H^+) به طرفین واکنش اضافه می‌کنیم و ترکیب هر H^+ و هر OH^- در یک سمت نیم‌واکنش را به صورت یک H_2O در نظر می‌گیریم و در نهایت ساده‌سازی‌های مربوطه را انجام می‌دهیم. به عنوان مثال نیم‌واکنش موازنه شده‌ی زیر

در محلول اسیدی را در نظر بگیرید:



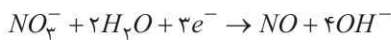
برای به دست آوردن همین نیم‌واکنش موازنه شده در محلول بازی به طرفین $4OH^-$ اضافه می‌کنیم:



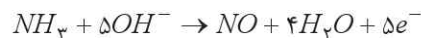
سپس $4H^+$ و $4OH^-$ در سمت مواد اولیه را به صورت $4H_2O$ در نظر می‌گیریم:



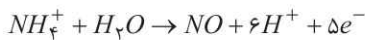
بعد از حذف $2H_2O$ از طرفین، نیم‌واکنش موازنه شده در محلول بازی به صورت زیر به دست خواهد آمد:



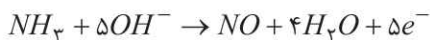
به هر حال بایستی توجه داشت که موقع تغییر محیط از اسیدی به بازی یا بالعکس معمولاً جنس مواد با خلصت اسیدی یا بازی نیز عوض می‌شود. در محیط‌های اسیدی معمولاً اسیدهای مزدوج و در محیط‌های بازی معمولاً بازهای مزدوج را داریم. به عنوان مثال نیم‌واکنش اکسایش آمونیاک به NO در محیط بازی به صورت زیر است:



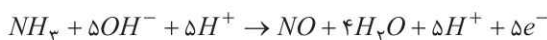
در حالی که در محیط‌های اسیدی، به علت تبدیل NH_3 به اسید مزدوج یعنی یون آمونیوم، نیم‌واکنش اکسایش به صورت زیر است:



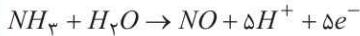
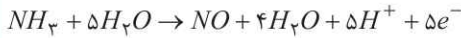
در چنین مواردی می‌توان هم‌چنان در شروع مثل قبل عمل کرد و با اضافه کردن H^+ یا OH^- ، نیم‌واکنش موازنه شده در محلول اسیدی را به محلول بازی یا بالعکس تبدیل کرد، اما در نهایت بایستی نیم‌واکنش به دست آمده را با واکنش‌های تبدیل مواد به هم جمع زد تا نیم‌واکنش نهایی بدست آید. منظور از واکنش‌های تبدیل مواد به هم، همان واکنش‌های تبدیل اسیدهای مزدوج به بازهای مزدوج یا بالعکس است که متناسب با شرایط محلول از نظر اسیدی یا بازی بودن نوشته خواهند شد. برای محلول‌های اسیدی، واکنش‌های تفکیک اسیدی یا عکس آن‌ها و برای محلول‌های بازی، واکنش‌های تفکیک بازی یا عکس آن‌ها بایستی در نظر گرفته شوند. به عنوان مثال برای تبدیل نیم‌واکنش اکسایش NH_3 به NO از محیط بازی به محیط اسیدی می‌توانیم به صورت زیر عمل کنیم. در ابتدا موازنه در محیط بازی را در نظر می‌گیریم:



به طرفین $5H^+$ اضافه می‌کنیم:

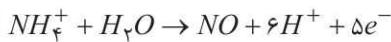
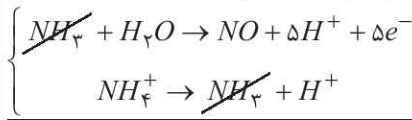


ترکیب ΔH^+ و ΔOH^- در سمت مواد اولیه را به صورت ΔH_2O در نظر می‌گیریم:



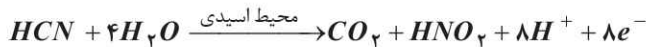
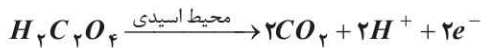
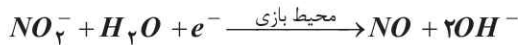
ساده‌سازی‌های مربوطه را انجام می‌دهیم:

در نهایت نیم‌واکنش به دست آمده را با واکنش تبدیل NH_3 به NH_4^+ به گونه‌ای جمع می‌زنیم که NH_3 ها با NH_4^+ ها جایگزین شوند و نیم‌واکنش نهایی بدست آید:



مثال

نیم‌واکنش‌های موازنه شده‌ی زیر را اگر محیط اسیدی است، در محیط بازی و اگر در محیط بازی است، در محیط اسیدی بنویسید.



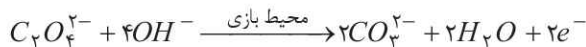
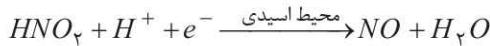
الف

ب

ج

د

حل مثال



الف

ب

ج

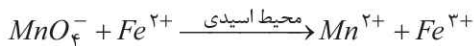
د

موازنه واکنش‌های اکسایش-کاهش

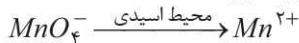
یک واکنش اکسایش-کاهش زمانی به صورت موازنه شده است که از یک طرف تعداد اتم‌های هر نوع عنصر در دو سمت واکنش با هم برابر باشد و از طرف دیگر تعداد الکترون‌های گرفته شده توسط اکسندها دقیقاً برابر تعداد الکترون‌های داده شده توسط کاهنده‌ها باشد. برای موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش-کاهش دو روش متداول است:

۱ موازنه به روش نیم‌واکنش‌ها

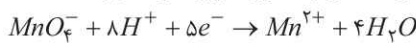
در موازنه به روش نیم‌واکنش‌ها، در ابتدا از روی مواد اولیه و محمولات و اعداد اکسایش آن‌ها، اکسندها و کاهنده‌ها و نیم‌واکنش‌های اکسایش (برای کاهنده‌ها) و کاهش (برای اکسندها) را شناسایی می‌کنیم. سپس بر اساس نکات گفته شده در بخش قبلی نیم‌واکنش‌ها را به صورت جداگانه موازنه می‌کنیم و در نهایت با ضرب نیم‌واکنش‌ها در ضرایب مناسب (به طوری که تعداد e^- های تولید شده در نیم‌واکنش اکسایش با تعداد e^- های مصرف شده در نیم‌واکنش کاهش برابر شود) و سپس ترکیب آن‌ها و انجام ساده‌سازی‌های مربوطه (مثل حذف الکترون‌ها موقع جمع یا ترکیب دو نیم‌واکنش) واکنش اکسایش-کاهش موازنه شده را به دست می‌آوریم. به عنوان مثال موازنه‌ی واکنش اکسایش-کاهش زیر را در نظر بگیرید:



از روی اعداد اکسایش می‌توان دید که اتم منگنز با عدد اکسایش $+VII$ در MnO_4^- الکترون می‌گیرد و به اتم منگنز با عدد اکسایش $+II$ به صورت Mn^{2+} تبدیل می‌شود. پس نیم‌واکنش کاهش به صورت زیر است:



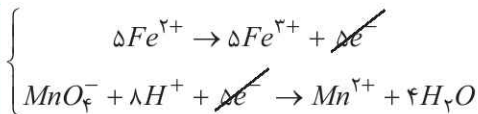
با استفاده از روش‌های گفته شده در بخش قبل، بعد از موازنه، نیم‌واکنش کاهش به صورت زیر خواهد بود:



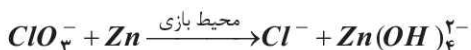
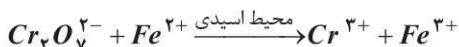
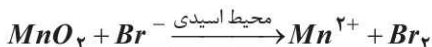
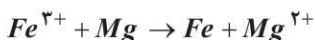
هم‌چنین از روی اعداد اکسایش می‌توان دید که اتم آهن با عدد اکسایش $+II$ به صورت Fe^{2+} به اتم آهن با عدد اکسایش $+III$ به صورت Fe^{3+} تبدیل می‌شود. پس نیم‌واکنش اکسایش، نیم‌واکنش تبدیل Fe^{2+} به Fe^{3+} است که موازنه شده‌ی آن به صورت زیر است:



بعد از به دست آوردن و موازنه‌ی نیم‌واکنش‌ها، بایستی طوری آن‌ها را با هم ترکیب کنیم که الکترون‌های آن‌ها با هم حذف شوند. در این جا بدین منظور بایستی نیم‌واکنش اکسایش را در ضریب ۵ ضرب کنیم و سپس با نیم‌واکنش کاهش جمع بزنیم. در این صورت واکنش اکسایش-کاهش اولیه را به صورت موازنه شده به دست خواهیم آورد:



واکنش‌های اکسایش-کاهش زیر را به روش موازنه نیم‌واکنش‌ها موازنه کنید:



مثال

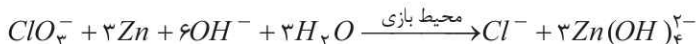
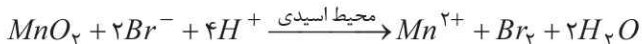
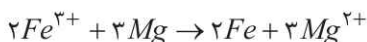
الف

ب

ج

د

حل مثال



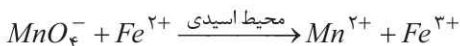
الف

ب

ج

د

در موازنه به روش مستقیم، بعد از تعیین اعداد اکسایش اتم‌ها و شناسایی اکسندرها و کاهنده‌ها، با انتخاب ضرایب مناسب برای اکسندرها و کاهنده‌ها در سمت مواد اولیه یا برای محصولات حاصل از آن‌ها در سمت محصولات، تغییرات اعداد اکسایش آن‌ها را با هم برابر قرار می‌دهیم یا در واقع با انتخاب ضرایب مناسب تعداد e^- های تولید شده توسط کاهنده (ها) را با تعداد e^- های گرفته شده توسط اکسندرها (ها) برابر قرار می‌دهیم. سپس اتم‌های تمامی عناصر حاضر در واکنش را موازنه می‌کنیم و مابقی ضرایب را به دست می‌آوریم. برای واکنش‌های اکسایش-کاهش در محلول‌های آبی و محیط‌های اسیدی و بازی هم‌چنان می‌توان از نکاتی که قبلاً در مورد موازنه‌ی عناصر حاضر در حلال اشاره شده است، استفاده نمود. به عنوان مثال موازنه‌ی واکنش اکسایش-کاهش زیر به روش مستقیم را در نظر بگیرید:



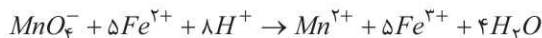
در این واکنش MnO_4^- اکسنده است. هر MnO_4^- یک اتم Mn دارد که عدد اکسایش آن در طول واکنش از $+VII$ به $+II$ می‌رسد، پس هر MnO_4^- ، ۵ الکترون می‌گیرد. از طرفی Fe^{2+} کاهنده است و هر Fe^{2+} یک الکترون از دست می‌دهد و به Fe^{3+} تبدیل می‌شود. برای آن که تغییرات اعداد اکسایش اکسنده (ها) و کاهنده (ها) با هم برابر باشد یا در واقع تعداد e^- های تولید شده توسط Fe^{2+} ها برابر تعداد الکترون‌های گرفته شده توسط MnO_4^- ها باشد، به Fe^{2+} ضریب پنج و به MnO_4^- ضریب یک می‌دهیم. در این صورت پنج Fe^{2+} ، پنج الکترون خواهند داد و یک MnO_4^- تمام آن پنج الکترون را مصرف خواهد کرد. دقت داشته باشید که در حالت کلی نیز نسبت ضرایب بایستی برابر عکس نسبت تعداد الکترون‌های مبادله شده توسط هر ذره باشد. بعد از نسبت دادن ضرایب پنج و یک به Fe^{2+} و MnO_4^- واکنش به صورت زیر در می‌آید:



سپس اتم‌های غیر O و H را موازنه می‌کنیم. بدین منظور برای موازنه‌ی Mn ها به Mn^{2+} در سمت محصولات ضریب یک و برای موازنه‌ی Fe ها به Fe^{3+} در سمت محصولات ضریب پنج می‌دهیم و به دست می‌آوریم:



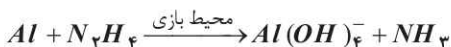
در نهایت اتم‌های O و H را با نکاتی که قبلاً یاد گرفتیم، موازنه می‌کنیم. سمت محصولات چهار اتم اکسیژن کم دارد، برای جبران این کمبود، از آن جایی که محیط اسیدی است، به سمت محصولات $4H_2O$ و به سمت مخالف $8H^+$ اضافه می‌کنیم و واکنش موازنه شده‌ی نهایی را به صورت زیر به دست می‌آوریم:



دقت کنید که نتیجه‌ی حاصله با نتیجه‌ی موازنه به روش نیم‌واکنش‌ها کاملاً یکسان است. همان‌طور که در این مثال نیز می‌توان دید، موازنه به روش مستقیم سریع‌تر و بهتر از موازنه به روش نیم‌واکنش‌ها است. در واقع انجام دادن دو بار عمل موازنه (یک بار برای هر نیم‌واکنش) و سپس انجام دادن عمل ترکیب نیم‌واکنش‌ها در موازنه به روش نیم‌واکنش‌ها وقت‌گیرتر از انجام دادن فقط یک بار عمل موازنه در موازنه به روش مستقیم است.



واکنش‌های اکسایش-کاهش زیر را به روش مستقیم موازنه کنید.



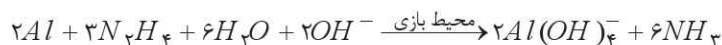
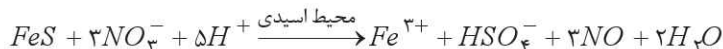
الف

ب

ج

د

حل مثال



الف

ب

ج

د

گاهی اوقات شروع از سمت محصولات و نسبت دادن ضرایب در ابتدا به محصولات حاصل از تغییرات اعداد اکسایش به منظور مساوی قرار دادن تعداد الکترون‌های گرفته شده و داده شده بهتر و راحت‌تر از شروع از سمت مواد اولیه است. من جمله واکنش‌های اکسایش-کاهش که این ویژگی را دارند، واکنش‌های تسهیم نامتناسب هستند. در واکنش‌های تسهیم نامتناسب یک نوع اتم هم‌زمان هر دو نوع تغییر عدد اکسایش یعنی افزایش و کاهش را تجربه می‌کند یا به عبارت دیگر در واکنش‌های تسهیم نامتناسب در سمت رفت اکسند و کاهنده به صورت مواد متفاوت حضور ندارند و هر دو یک ماده هستند و هم‌زمان یک ماده از خودش الکترون می‌گیرد و به خودش الکترون می‌دهد. به عنوان مثال گاز کلر در محلول‌های بازی غلیظ به صورت زیر به یون‌های کلرید و کلرات تسهیم نامتناسب انجام می‌دهد:



عدد اکسایش اتم‌های کلر در Cl_2 ، Cl^- و ClO_3^- به ترتیب برابر صفر، $-I$ و $+V$ است و از Cl_2 به Cl^- هر اتم کلر یک الکترون می‌گیرد، در حالی که از Cl_2 به ClO_3^- هر اتم کلر پنج الکترون می‌دهد. پس به ازای تولید هر Cl^- ، یک الکترون گرفته می‌شود، در حالی که به ازای تولید هر ClO_3^- ، پنج الکترون داده می‌شود. بنابراین در صورتی که در سمت محصولات به Cl^- ضریب ۵ و به ClO_3^- ضریب یک بدهیم، تعداد الکترون‌های گرفته شده و داده شده با هم برابر خواهد شد و به دست خواهیم آورد:

